

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoegl H. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 3, p. 755.
2. Починок В. Я. и др. Тез. докл. III Всес. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы», секция I. Вильнюс, 1980, с. 141.
3. Пожарский А. Ф., Дальниковская В. В. Успехи химии, 1981, т. 50, № 8, с. 1559.

Северо-Осетинский
государственный университет
им. К. Л. Хетагурова, Орджоникидзе

Поступила в редакцию
27.IX.1982

УДК 771.535.1

СОКОЛОВ В. Г., НЕЧЕПУРЕНКО Ю. В., БРАНИЦКИЙ Г. А.

РЕГРЕССИЯ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЯХ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Ранее [1–5] показано, что тонкие (0,01–0,1 мкм) пленки диоксида титана, получаемые на стекле или полиэтилентерефталате путем гидролиза алкоксидов титана, могут быть использованы в качестве светочувствительного компонента фотографических слоев, пригодных, в частности, для изготовления высокоточных оптических деталей (сеток, шкал) и металлизированных фотошаблонов. В таких слоях, представляющих собой структуры подложка – пленка TiO_2 – поливиниловый спирт (ПВС), под действием УФ-облучения (λ до 340–360 нм) поверхность TiO_2 приобретает на некоторое время (2–3 ч) способность восстанавливать ионы благородного металла с образованием мелких металлических частиц – центров проявления (ЦП). При последующем проявлении слоев в несеребряном или серебряном физическом проявителе (ФП) формируется видимое изображение в виде компактного металлического слоя толщиной до 0,2–0,5 мкм. ПВС при этом переходит в проявитель.

В процессе изучения свойств TiO_2 -слоев показано, что в результате регрессии скрытого изображения (СИ) не только уменьшаются фотографические характеристики, но и происходит заметное изменение линейных размеров и формы проявленного изображения, в особенности элементов субмикронных размеров. Результаты исследования указанных особенностей фотографических слоев рассмотрены в данной статье.

Слои готовили последовательным нанесением на стеклянные пластинки пленки TiO_2 из изопропанольного раствора полибутилтитаната (ПБТ) и слоя ПВС по методике, описанной в [2]. Экспонирование слоев осуществляли полным спектром лампы ДРТ-375 через стеклянный или кварцевый фотошаблон с размером элементов рисунка от 5 до 50 мкм. Химико-фотографическую обработку проводили в серебряном ФП, содержащем: А – AgNO_3 (5%-ный раствор); Б (г/л) метол – 5, лимонная кислота – 20. А : Б = 1 : 5 (компоненты смешивали перед проявлением). Продолжительность проявления при 20° 5 мин. Экспонированные слои перед проявлением хранили на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 70–75%.

При хранении экспонированных фотографических слоев TiO_2 – ПВС перед проявлением в течение 2–10 мин происходят такие изменения в слое, которые способствуют увеличению линейных размеров изображения, а также заметному изменению его формы (рис. 1). В частности, при хранении экспонированного слоя перед проявлением углы изображения (квадрат 50×50 мкм²) закругляются и изображение постепенно преобразуется в овал. При увеличении времени хранения экспонированного слоя более 20 мин линейные размеры изображения постепенно уменьша-

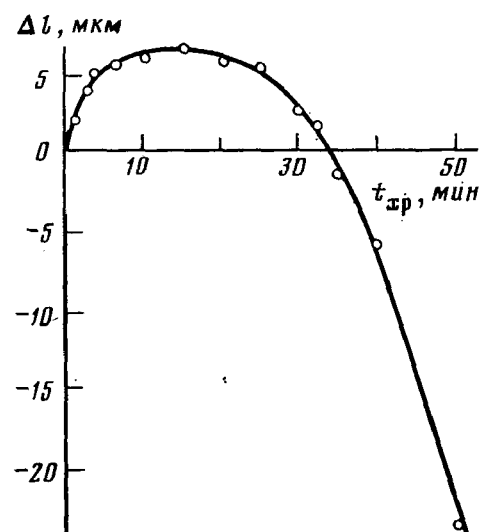


Рис. 1, а

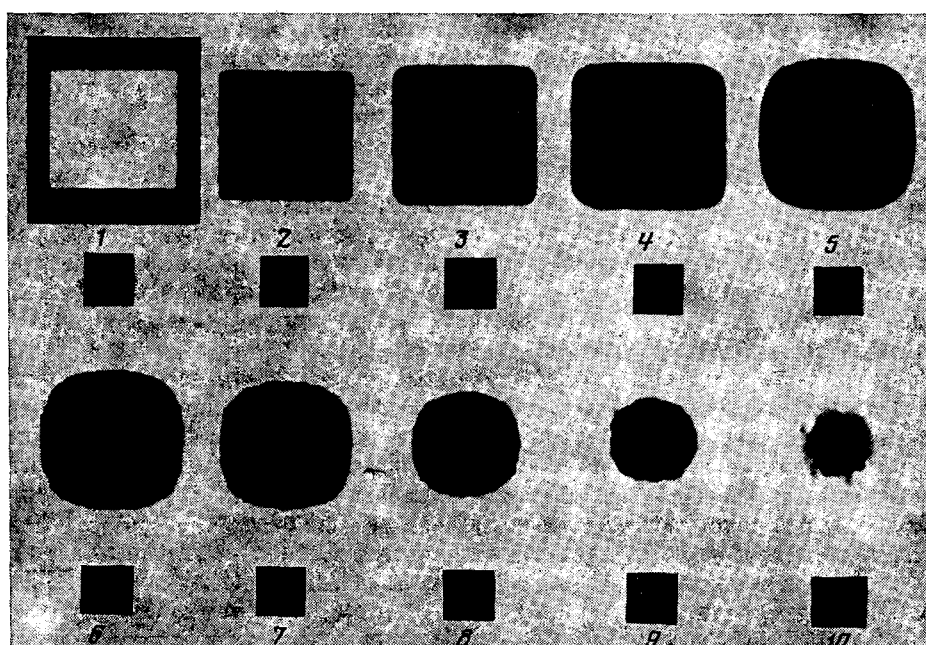


Рис. 1, б

Рис. 1. Зависимость линейных размеров (а) и формы (б) изображения (квадрат $50 \times 50 \text{ мкм}^2$) от времени хранения экспонированного TiO_2 -фотослоя перед проявлением, мин: 0(2), 1(3), 3(4), 25(5), 30(6), 35(7), 40(8), 50(9), 60(10). Под первым номером показан элемент фотошаблона

ются и одновременно происходит существенное размытие края изображения.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что, во-первых, центры СИ в слоях TiO_2 — ПВС не остаются строго локализованными в местах образования, а могут перемещаться со скоростью до $0,5\text{--}1 \text{ мкм/мин}$ за пределы участков слоя, подвергшихся экспонированию, и, во-вторых, регрессия СИ сопровождается наиболее быстрым снижением концентрации центров СИ на краевых участках изображения.

Регрессия СИ в слоях TiO_2 — ПВС заметно тормозится при увеличении толщины слоя ПВС (рис. 2). Так, сохранность СИ повышается от 60 мин до 3–4 ч при увеличении толщины слоя ПВС с 0,1 до 1–2 мкм. При дальнейшем увеличении толщины слоя ПВС, согласно ранее полученным результатам [2], резко снижается фотографическая чувствительность слоев.

Из приведенных результатов следует также, что при хранении экспонированных слоев свыше 10–30 мин (при толщине слоя ПВС более 0,1 мкм) наблюдается снижение скорости регрессии СИ, а при хранении свыше 2–3 ч происходит ее возрастание, которое связано, по-видимому, с участием кислорода воздуха в окислении центров СИ [6]. Увеличение

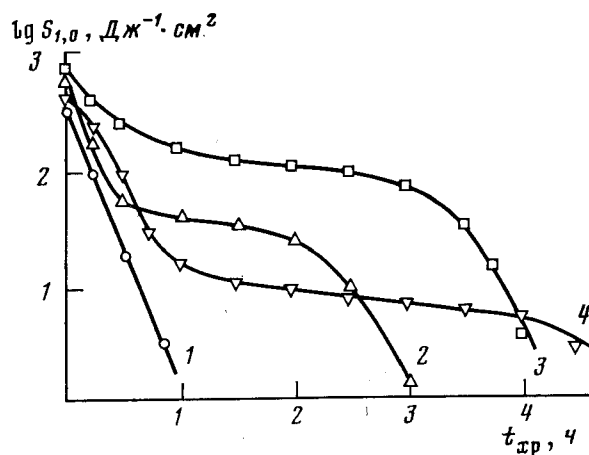


Рис. 2. Зависимость фотографической чувствительности $S_{1,0}$ от времени хранения экспонированного TiO_2 -фотослоя перед проявлением для различной толщины защитного слоя ПВС, мкм: 0,1(1), 0,6(2), 1(3), 2(4). Толщина пленки $\text{TiO}_2=0,05$ мкм

толщины слоя ПВС способствует увеличению сохранности СИ (рис. 2), что с учетом результатов работы [6] можно приписать снижению скорости диффузии кислорода к облученной поверхности пленок TiO_2 .

Высокая скорость регрессии СИ при хранении фотографических слоев в течение первых 10–30 мин может быть обусловлена наличием процессов регрессии, не связанных с диффузией кислорода воздуха (например, окисление центров СИ продуктами фотохимических процессов, протекающих на поверхности пленок TiO_2 при взаимодействии фотодырок с водой или поверхностными ОН-группами), либо существованием различных типов СИ.

Сохранность СИ заметно не изменяется при введении в слой ПВС триэтанолamina, способствующего улучшению фотографических свойств TiO_2 -слоев [2], а при введении некоторых органических кислот (лимонной, винной, янтарной), повышающих фотографическую чувствительность слоев, сохранность СИ увеличивается в 1,5–3 раза. Такое же незначительное повышение сохранности СИ происходит при увеличении экспозиции в 3–5 раз по сравнению с минимальной экспозицией, достаточной для получения изображения с $D=1$. Однако во всех указанных случаях повышения сохранности СИ не происходит заметного изменения характера регрессии СИ (линейные размеры изображения изменяются в процессе хранения экспонированных фотослоев так же, как и на рис. 1).

Исключить заметное изменение линейных размеров элементов изображения при хранении экспонированных слоев в течение нескольких часов и даже суток удается за счет введения на поверхность пленок TiO_2 ионов Ag^+ в количестве $1-5 \cdot 10^{-7}$ г/см² (в пересчете на металл) путем адсорбции их из растворов AgNO_3 . В этом случае наряду с увеличением размерной

стабильности СИ происходит значительное (до месяца и более) повышение сохранности СИ. Характерно, что введение ионов Ag^+ в пленку TiO_2 на стадии получения пленкообразующего раствора ПБТ также приводит к стабилизации линейных размеров СИ при хранении экспонированных слоев в течение нескольких часов, в то время как введение ионов Ag^+ в слой ПВС приводит только к повышению сохранности СИ в 2–5 раз и не оказывает заметного влияния на размерную стабильность СИ.

Анализируя полученные результаты и учитывая результаты работ [2, 5, 6], можно прийти к выводу, что основной причиной наблюдаемого в пленочных TiO_2 -слоях распывания СИ при хранении экспонированных слоев служит наличие разности потенциалов между экспонированными и неэкспонированными участками пленок TiO_2 и достаточно высокая подвижность отрицательно заряженных центров, образующихся в пленке TiO_2 при экспонировании. Адсорбция на поверхности пленок TiO_2 ионов Ag^+ приводит к формированию при экспонировании частиц серебра и появлению глубоких акцепторных уровней (ловушек) для фотогенерированных электронов, что и обуславливает увеличение размерной стабильности элементов изображения, записанного при экспонировании в виде СИ, а также значительное повышение сохранности СИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В. Г., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1979, т. 24, № 5, с. 334.
2. Соколов В. Г., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. Деп. ВИНТИ № 3310-78. 17 с.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. А. с. № 636579 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1978, № 45.
4. Соколов В. Г., Сафронова С. Д., Свиридов В. В. и др. А. с. № 834399 (СССР).— Оpubл. в Б. И., 1981, № 20.
5. Соколов В. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Минск: Белгос-университет, 1980. 18 с.
6. Соколов В. Г., Кулак А. И., Свиридов В. В. и др. Вестн. Белгосуниверситета, 1978, № 2, сер. 2, с. 19.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного
университета им. В. И. Ленина, Минск

Поступила в редакцию
1.X.1982

УДК 771.537.62

ИГНАТЬЕВ Н. К.

О ЧАСТОТНО-КОНТРАСТНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Удобство использования частотно-контрастной характеристики (ЧКХ) для оценки качества фотографической системы на основе характеристик ее составных звеньев привело к попыткам непосредственного распространения этой характеристики и на интегральную (растровую) фотографическую систему (ИФС) [1]. Однако ЧКХ может относиться только к фильтрующей части ИФС, роль которой выполняют ячейки раstra в силу присущих им свойств светорассеяния и дефокусирования, вызывающих совместно апертурные искажения, которые выражают сверткой светового сигнала с характеризующей их апертурной функцией. В то же время образуемая совокупность ячеек растровая решетка составляет модулирующую часть ИФС, вызывающую растровые искажения, которые выражают умножением сигнала на характеризующую их растровую функцию. Как апертурные, так и растровые искажения вызывают потерю раз-